

На правах рукописи



Пельганчук Татьяна Александровна

**ВЛИЯНИЕ НИЗКОИНТЕНСИВНОГО
ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
НА ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
РТУТНО-ПЛЕНОЧНОГО ЭЛЕКТРОДА**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Барнаул 2009

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии ГОУ
ВПО «Алтайский государственный университет»

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Шипунов Борис Павлович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Невоструев Валериан Антонович

кандидат химических наук, доцент
Лямина Галина Владимировна

Ведущая организация: Томский государственный
университет

Защита диссертации состоится « 29 » мая 2009 г в 10.00 час.,
на заседании диссертационного совета Д 212.088.03 при ГОУ ВПО
«Кемеровский государственный университет» по адресу: 650043,
г. Кемерово, ул. Красная, 6.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке
КемГУ.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2009 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000547338

Ученый секретарь диссертационного
совета Д 212.088.03 доктор физико-
математических наук

Кречетов А.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Открытие лазеров в начале 1960-х гг. стало началом новой эпохи в науке и технике, и в настоящее время применение лазерного излучения для воздействия на различные объекты приобретет все большее распространение. Анализ литературы показал, что достаточно много внимания авторами уделяется воздействию низкоинтенсивного лазерного излучения (НИЛИ) применительно к биологическим объектам (в основном — на организм человека) и к настоящему времени накоплен достаточно большой опыт применения в медицине излучения низкоинтенсивных источников когерентного излучения с различной длиной волны. В то же время литература по воздействию НИЛИ на химические и электрохимические системы немногочисленна. Как правило, достаточно мощное лазерное излучение вызывает абляцию облучаемой поверхности электрода, но в литературе встречаются предположения о том, что кроме «термической» составляющей может проявляться еще и «нетермическая» компонента лазерного излучения. Однако возможные изменения строения границы раздела фаз при наложении низкоинтенсивного лазерного излучения, в частности — граница электрод-раствор крайне немногочисленны, в то время как изменение строения двойного электрического слоя (ДЭС) должно приводить к изменению скорости протекающих на электроде электрохимических процессов. Учитывая то, что инверсионная вольтамперометрия (ИВА) до настоящего времени — достаточно востребованный метод анализа, то применение новых форм воздействия на электродную систему и выявление происходящих при этом на электроде процессов способствует развитию представлений об их физико-химической природе. Несомненным достоинством ИВА является высокая чувствительность метода к изменениям, происходящим в ДЭС. Кроме того, поиск и разработка новых способов увеличения чувствительности и достоверности метода путем устранения мешающего влияния поверхностно-активных веществ (ПАВ) является актуальной задачей.

Цель работы. Выявить характер изменения поляризационных характеристик ртутно-пленочного электрода (поляризационного сопротивления, емкости двойного электрического слоя и перенапряжения выделения водорода) при облучении поверхности электрода низкоинтенсивным лазерным излучением.

Для достижения поставленной цели потребовалось решить следующие задачи:

1. Установить зависимость поляризационного сопротивления и емкости двойного электрического слоя от времени облучения поверхности ртутно-пленочного электрода низкоинтенсивным лазерным излучением в электролитах различной природы;
2. На основе анализа изменения тафелевских кривых оценить степень влияния низкоинтенсивного лазерного излучения на перенапря-

жение восстановления ионов водорода (электролиз воды) на ртутно-пленочном электроде в растворах различного состава;

3. Оценить степень влияния лазерного излучения на эффективность электронакопления металла на ртутно-пленочном электроде на примере свинца в различных фоновых растворах;

4. На примере ионов Pb, Cd и Zn оценить степень влияния поверхностно-активных веществ на эффективность электронакопления на ртутно-пленочном электроде при облучении его поверхности низкоинтенсивным лазерным излучением;

5. Оценить возможность практического применения обнаруженных эффектов в аналитических целях при количественном определении Zn, Cd и Pb методом инверсионной вольтамперометрии.

Научная новизна

1. Впервые обнаружено изменение поляризационных кривых электрохимической системы ртутно-пленочный электрод – раствор под воздействием низкоинтенсивного лазерного излучения, заключающееся в увеличении поляризационного сопротивления и возрастании перенапряжения процесса выделения водорода.

2. Впервые экспериментально обнаружена десорбция поверхностно-активных веществ с поверхности ртутно-пленочного электрода при облучении поверхности электрода низкоинтенсивным лазерным излучением, позволяющая устранить влияния поверхностно-активных веществ на эффективность процесса электронакопления Pb, Cd и Zn.

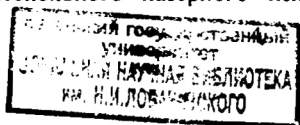
3. Установлен накопительный характер действия низкоинтенсивного лазерного излучения вызывающего изменения поляризационного сопротивления системы ртутно-пленочный электрод – раствор и эффективности электронакопления Pb, Cd и Zn, в том числе в присутствии ПАВ.

4. Предложена модель действия НИЛИ на состояние ДЭС РПЭ, которая связана с предположением о перестройке ДЭС, вызванной когерентными колебаниями находящихся в нем молекул воды и ионов.

Практическая значимость. Полученные экспериментальные данные расширяют и дополняют представление о процессах, которые могут инициироваться низкоинтенсивным когерентным излучением, создают предпосылки для более широкого использования лазеров для управления как состоянием границы электрод–раствор, так и скоростью протекающих реакций электронакопления металлов в амальгаме и реакции выделения водорода на РПЭ. Предложен способ устранения мешающего действия поверхностно-активных веществ при определении Pb, Cd и Zn методом инверсионной вольтамперометрии. Результаты могут представлять интерес для понимания биологического действия НИЛИ в свете многообразия физико-химических процессов в живом организме.

Положения, выносимые на защиту:

– совокупность экспериментальных данных, доказывающих влияние низкоинтенсивного лазерного излучения на систему электрод–



раствор (поляризационное сопротивление, емкость ДЭС, эффективность электронакопления металла в амальгаме, торможение процесса выделения водорода на РПЭ) в зависимости от состава и концентрации фонового электролита;

- накопительный характер действия НИЛИ, вызывающий изменения поляризационного сопротивления системы ртутно-пленочный электрод–раствор и эффективность электронакопления Pb, Cd и Zn в присутствии ПАВ, вследствие их (ПАВ) лазерно-стимулированной десорбции;

- модель действия НИЛИ на состояние ДЭС РПЭ, объясняющая обнаруженные явления изменением состояния ДЭС, которое связывается с совершенствованием организации молекул воды в приэлектродном слое под действием колебаний, связанных с преобразованием молекулами воды осцилляций, вызванных НИЛИ, в каркасные колебания;

- возможность применения обнаруженных эффектов с целью повышения чувствительности метода ИВА и устранения мешающего влияния ПАВ.

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены на десятой международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах» (ФХП-10) Кемерово, 10–12 октября 2007 г.; Российской научно-практической конференции «Исследования и достижения в области теоретической и прикладной химии», Барнаул, 24–26 сентября 2008 г.; VIII региональной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», Томск, 13–18 октября 2008 г.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 8 работ, из них 4 статьи (в рецензируемых отечественных журналах), а также 3 материала и 1 тезис докладов конференций.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, обсуждения результатов, выводов, списка литературы и приложения. Диссертационная работа изложена на 152 страницах, содержит 31 таблицу, 50 рисунков и библиографию из 146 наименований.

Во введении раскрыта актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, отмечены научная новизна и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проводится обзор литературы, который дает теоретическое представление о состоянии проблемы, исследуемой в рамках диссертационной работы.

Во второй главе представлены данные об используемом оборудовании, применяемых растворах и способах их приготовления, описаны условия и методика эксперимента, а также способы расчета количественных характеристик изучаемых процессов.

В третьей главе представлены данные о влиянии низкоинтенсивного лазерного излучения на поляризационное сопротивление, емкостные характеристики и величину плотности тока восстановления ионов водорода на ртутно-пленочном электроде в зависимости от состава раствора.

В четвертой главе рассмотрено влияние облучения когерентным излучением на чувствительность метода ИВА при определении ионов тяжелых металлов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Исследования проводились на полярографе ПУ-1. В качестве регистрирующего устройства использовался самописец ENDIM 622-01.

В качестве индикаторного электрода использовали торцевой ртутно-пленочный электрод на серебряной подложке, который представлял собой тефлоновую L-образную трубку с диаметром внутреннего отверстия 4 мм. Внутри трубки помещали серебряный стержень, предварительно спаянный с медным проводником. Площадь рабочей поверхности электрода составляла 0,13 см². Выбор индикаторного электрода обусловлен его выгодными поляризационными характеристиками: остаточный ток ртутно-пленочного электрода мал, и он довольно чувствителен к строению ДЭС. Нанесение ртутной пленки на индикаторный электрод проводили электролитически из насыщенного раствора нитрата ртути (I). В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод (ХСЭ).

Экспериментальные данные, представленные в работе, получены с использованием лазера газового He-Ne-лазера ЛАЗЕР 05 мощностью 3 мВт.

Фоновыми электролитами служили LiCl, NaCl, KCl, KBr, KI, KF с концентрацией от $5 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-1}$ моль/л и растворы KClO₄ с концентрацией от $5 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Для всех используемых растворов pH составлял от 6,30 до 7,05 единиц.

В качестве исследуемых элементов были выбраны свинец, кадмий и цинк, так как это элементы, традиционно определяемые методом ИВА. Концентрация ионов Cd²⁺, Pb²⁺ и Zn²⁺ в растворе составляла 10^{-6} – 10^{-7} моль/л в зависимости от условий эксперимента.

В качестве ПАВ использовали н-бутиловый спирт (ПАВ молекулярного типа), бензолсульфокислоты натриевая соль 2-водная (ПАВ анионного типа) и перхлорат тетраэтиламмония (ПАВ катионного типа).

Для получения фоновых линий при определении поляризационного сопротивления эксперимент проводили при следующих условиях: потенциал электролиза $E = -1,2$ В относительно насыщенного ХСЭ, время электронакопления $t = 60$ с, скорость развертки потенциала $W = 60$ мВ/с. Кривую анодного растворения регистрировали при линейно меняющемся потенциале. Развертку потенциала проводили от $-1,2$ В до $+0,2$ В.

При анализе изменения наклона кривых измеряли два вида поляризационных сопротивлений: динамическое сопротивление (наклон динамической кривой) и сопротивление стационарного процесса (наклон стационарной кривой). Стационарную кривую регистрировали по точкам с шагом 0,1 В при стационарном значении потенциала и тока. Затем эти же измерения проводили при непрерывном воздействии на электрохимическую систему лазерного излучения.

Поляризационное сопротивление определяли по тангенсу угла наклона зависимости силы тока от потенциала в интервале $E = -0,6 \div -0,9$ В, относили к единице площади электрода и рассчитывали по формуле

$$R = \frac{\Delta E}{\Delta i},$$

где ΔE – разность потенциалов на выбранном участке, В; $\Delta i = \frac{\Delta I}{0,13}$ – плотность тока, А/см²; ΔI – разность тока на выбранном участке, А; 0,13 – площадь поверхности электрода, см².

Емкость двойного слоя РПЭ измеряли методом переменного-токовой вольтамперометрии. Развертку потенциала проводили в сторону положительных потенциалов (от -1,2 В до +0,2 В) при скорости $W = 60$ мВ/с, амплитуда переменного сигнала 10 мВ.

Для изучения влияния лазерного излучения на чувствительность вольтамперометрического определения тяжелых металлов эксперимент проводили при тех же условиях, что и определение поляризационного сопротивления. Время электронакопления составляло 60 с. По той же методике проводились эксперименты при облучении электрода.

Результаты исследований

В настоящей работе показано, что эффективность воздействия низкоинтенсивного лазерного излучения зависит от состава раствора и времени воздействия. Малая мощность используемых лазеров и отсутствие нагрева раствора исключают термическое воздействие излучения.

При облучении лазером системы электрод–электролит на вольтамперограммах наблюдается отчетливое изменение наклона поляризационной кривой и тока пика растворения определяемого элемента (рис. 1). Было предположено, что наблюдаемые эффекты вызваны изменением поляризации РПЭ, что и стало предметом следующих исследований.

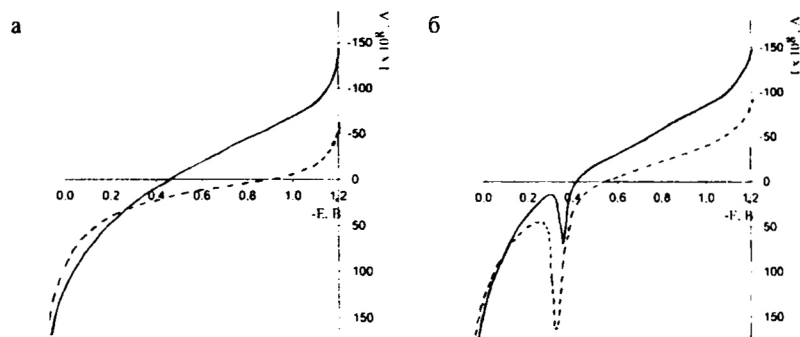


Рис. 1. Изменение наклона фоновой линии (а) и величина тока растворения свинца (б) в растворе КСl ($C = 0,1$ моль/л) без облучения НИЛИ (—) и при облучении НИЛИ в течение 1 часа (---)

Для всех исследуемых фоновых электролитов независимо от концентрации под действием излучения поляризационное сопротивление РПЭ увеличивается как для динамического, так и для стационарного процессов, что особенно заметно для растворов хлорида лития и хлорида натрия (рис. 2–3), тогда как без облучения лазером такого увеличения не наблюдается (например, рис. 4). Акцентирование внимания на изменении величины поляризационного сопротивления обусловлено выявленной в ходе эксперимента высокой чувствительностью данного параметра к процессам, происходящим в ДЭС под действием излучения. Поскольку при катодной поляризации основными компонентами ДЭС являются молекулы воды и катионы фона, то были сопоставлены параметры комплексного взаимодействия компонентов ДЭС и их отклик на воздействие поля лазерного излучения.

На рисунке 5 представлена зависимость относительного увеличения поляризационного сопротивления $R_{\text{отн}} = \frac{R_{\text{ли}}}{R}$ (где $R_{\text{ли}}$ – поляризационное сопротивление при облучении; R – поляризационное сопротивление без облучения) от энтальпий гидратации катионов. Зависимость относительного увеличения поляризационного сопротивления от теплоты гидратации может свидетельствовать о влиянии лазерного излучения на относительное положение и движение молекул воды, окружающих ионы в приэлектродном пространстве, а следовательно, и на строение ДЭС. Большая теплота гидратации иона лития соответствует большей силе ион-дипольного взаимодействия в гидратной системе иона. Наиболее эффективно воспринимающий поляризацию электрической составляющей электромагнитного излучения ион эффективнее передает наведенные колебания своему окружению. Учитывая, что молекулы ближайшего окружения иона сохраняют сильное взаимодействие с соседними молекулами воды, то колебания будут транслироваться тем дальше и эффективнее, чем сильнее гидратная связь катиона.

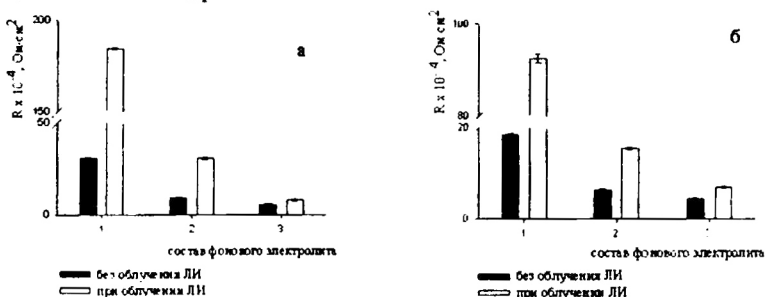


Рис. 2. Результат воздействия НИЛИ на динамическое (а) и стационарное (б) поляризационное сопротивление РПЭ в растворах различной природы с концентрацией 0,1 моль/л при потенциале $-0,75$ В (1 – LiCl, 2 – NaCl, 3 – KCl)

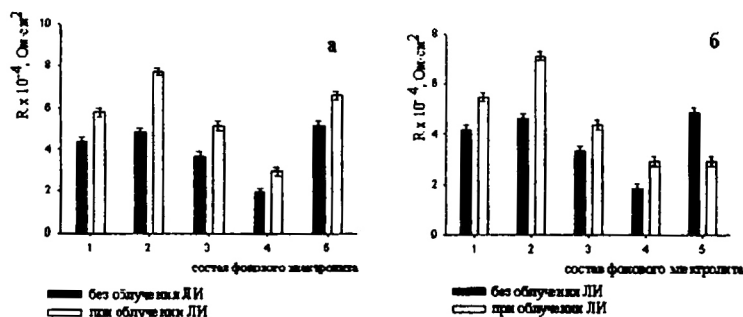


Рис. 3. Результат воздействия НИЛИ на динамическое (а) и стационарное (б) поляризационное сопротивление РПЭ в растворах различной природы с концентрацией 0,1 моль/л при потенциале $-0,75 \text{ В}$ (1 – KF, 2 – KCl, 3 – KBr, 4 – KI, 5 – KClO₄)

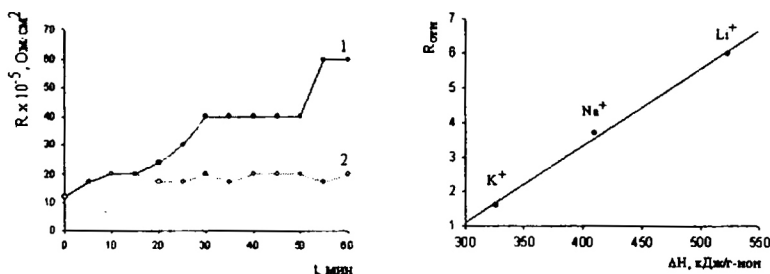


Рис. 4. Кинетические зависимости поляризационного динамического сопротивления при воздействии ЛИ на электрод (1) и без облучения поверхности электрода лазером (2) в растворах KCl ($C = 0,1 \text{ моль/л}$)

Рис. 5. Зависимость относительного увеличения динамического поляризационного сопротивления $R_{\text{отн}}$ от энтальпии гидратации ΔH катионов фона ($C = 0,1 \text{ моль/л}$)

В случае растворов, содержащих соли с одноименным катионом, изменения гораздо менее выражены. Именно поэтому эффективность воздействия НИЛИ на динамическое поляризационное сопротивление в растворах различных солей калия (рис. 3) отличается в меньшей степени, чем в случае разноименных катионов с одноименным анионом (рис. 2). Немонотонное увеличение поляризационного сопротивления от времени облучения (рис. 6) свидетельствует о некотором накопительном характере воздействия. В интервале изученных концентраций время выхода на стационарное состояние динамического поляризационного сопротивления составляет 40–50 мин, исключение – растворы LiCl с концентрацией, не превышающей 0,1 моль/л.

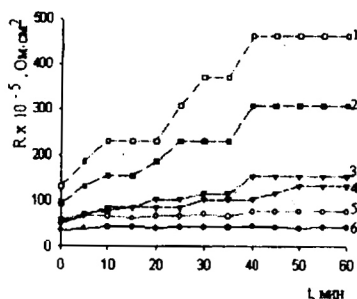


Рис. 6. Кинетические зависимости поляризационного динамического сопротивления при воздействии ЛИ на электрод в растворах KCl (1 – 0,005 моль/л; 2 – 0,01 моль/л; 3 – 0,02 моль/л; 4 – 0,05 моль/л; 5 – 0,1 моль/л; 6 – 0,2 моль/л)

Большая степень влияния лазерного излучения на поляризационное сопротивление динамического процесса объясняется тем фактом, что для стационарного процесса адсорбированные при отрицательном начальном потенциале на поверхности электрода катионы фонового электролита «противостоят» диффузии и разряду ионов водорода, тогда как для динамического процесса, с учетом перезарядки поверхности электрода, замена в адсорбционном слое катионов анионами способствуют разряду протонов.

На основе анализа изменения величины тока выделения водорода, высказано предположение, что поляризационное сопротивление связано, в основном, с реакцией выделения водорода, точнее – электролиза воды.

Из поляризационных кривых в полулогарифмических координатах зависимости перенапряжения η от логарифма плотности тока $\lg i$ были определены коэффициенты переноса α по формуле

$$\alpha = 2,3 \frac{RT}{zFb},$$

b – тангенс угла наклона поляризационных кривых в координатах $\eta - \lg i$.

Рассчитанные изменения коэффициентов переноса и поляризационного сопротивления ртутно-пленочного электрода при воздействии НИЛИ приведены в таблице 1.

Как следует из таблицы 1, во всех исследованных растворах, за исключением раствора перхлората калия, наблюдается уменьшение коэффициента переноса α .

Так как коэффициент переноса α характеризует долю энергии ДЭС, действующей на прямую реакцию, и степень влияния электрического поля электрода на энергию активации электрохимической стадии, то изменения величины α свидетельствует об изменениях в структуре ДЭС.

Существенное увеличение скорости изменения R при лазерном воздействии для растворов LiCl с концентрацией, не превышающей 0,1 моль/л, можно объяснить тем фактом, что для этих растворов увеличивается эффективность передачи наведенных лазерным излучением осциллирующей гидратной оболочки иона Li^+ окружающим его молекулам воды.

Учитывая, что в соответствии с современными воззрениями при 300 К в воде практически не существует фракции мономолекулярной воды, и что вся вода всегда, так или иначе, ассоциирована, можно предположить, что влияние фонового электролита проявляется в различном относительном положении молекул воды вокруг ионов.

Таблица 1

Относительные величины поляризационного сопротивления ртутного пленочного электрода (при $E = -0,75$ В), и коэффициента переноса α для фоновых растворов различного состава ($C = 0,1$ моль/л)

Фоновый раствор	$R_{\text{отн}} = \frac{R_{\text{ли}}}{R}$	$\alpha_{\text{отн}} = \frac{\alpha_{\text{ли}}}{\alpha}$
LiCl	6,0	—
NaCl	3,5	0,71
KCl	1,6	0,73
KF	1,3	0,88
KBr	1,4	0,91
KI	1,4	0,73
KClO ₄	1,3	1,11

Энергия активации связана с перенапряжением уравнением:

$$E_a = E_a^0 - \alpha \eta F,$$

где E_a – реальная энергия активации при перенапряжении η ; E_a^0 – реальная энергия активации при равновесном потенциале.

Следовательно, уменьшение коэффициента переноса α указывает на увеличение энергии активации и повышение перенапряжения процесса выделения водорода.

Одним из возможных объяснений увеличения перенапряжения выделения водорода может быть затруднение адсорбции H_3O^+ , которое связано с совершенствованием нативной структуры воды в приэлектродном слое под действием колебаний, вызванных преобразованием молекулами воды высокочастотных осцилляций, вызванных НИЛИ, в каркасные колебания. Последнее подтверждается способностью воды к преобразованию части энергии осцилляций с частотой падающего излучения в типичные для данных молекул валентные, деформационные и либрационные колебания.

Поскольку в соответствии с общепринятыми моделями строение и свойство ДЭС должно отражаться в емкостных характеристиках, были измерены зависимости емкости от потенциала без и при лазерном воздействии. При облучении лазером наблюдается уменьшение емкости двойного электрического слоя (рис 7), что также указывает на изменение состояния приэлектродного слоя. Поскольку емкость связана с поверхностной плотностью заряда, то изменение заряда в ДЭС должно коррелировать с изменением емкости. Уменьшение емкости для большинства фоновых растворов указывает на выход ионов из приэлектродного слоя. Поскольку поверхность электрода должна в растворе заполняться полностью, то выход части ионов сопровождается уплотнением и структурированием ДЭС за счет уменьшения числа ионов и увеличения доли молекул воды, отвечающей максимальному значению энергии их взаимодействия с поверхностью электрода. Это коррелирует и с торможением процесса электролиза вследствие меньшего влияния ионов фонового электролита на состояние и относительное положение молекул воды, прилегающих к металлической поверхности.

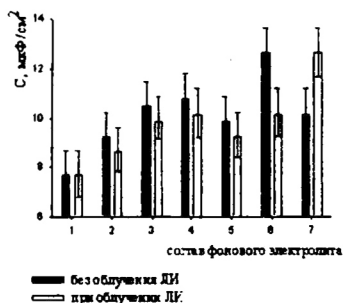


Рис. 7. Изменение емкости электрохимической системы в различных фоновых растворах ($C = 0,1$ моль/л) при потенциале $-0,75$ В (1 – LiCl; 2 – NaCl; 3 – KCl; 4 – KF; 5 – KBr; 6 – KI; 7 – KClO₄)

Для солей с одинаковым катионом (K^+) отсутствие зависимости емкости от радиуса аниона и специфической адсорбции анионов объясняется отрицательным потенциалом накопления. В этом случае катионы составляют плотную часть ДЭС, а большинство из исследуемых анионов присутствуют лишь в диффузной его части и, соответственно, меньше влияют на емкость ДЭС. НИЛИ, провоцируя перестройку в плотной части двойного слоя, на диффузную часть влияет значительно меньше.

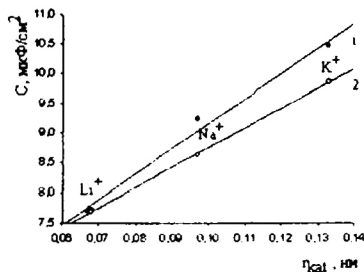


Рис. 8. Зависимость емкости электрохимической системы в $0,1$ моль/л растворах LiCl, NaCl и KCl от радиуса катиона (1 – без облучения; 2 – при облучении) при потенциале $-0,75$ В

Зависимость емкости от природы электролита в растворах хлоридов щелочных металлов (рис. 7) согласуется с литературными данными: при переходе от лития к калию происходит увеличение емкости, что объясняется увеличением специфической адсорбируемости в том же ряду.

Для фоновых электролитов с одинаковым анионом зависимость полученных значений емкости от радиуса катиона линейна (рис. 8). Если же рассматривать фоновые электролиты с одинаковым катионом, но разными анионами, то линейная зависимость не прослеживается (рис. 9).

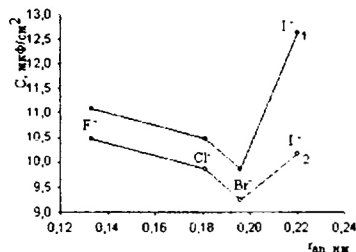


Рис. 9. Зависимость емкости электрохимической системы в $0,1$ моль/л растворах галогенидов калия при потенциале $-0,75$ В от радиуса аниона (1 – без облучения; 2 – при облучении)

Предположение о большем влиянии ЛИ на частицы, находящиеся в плотной части ДЭС, доказывается также заметным уменьшением емкости в случае иодид иона по сравнению с растворами других галоген-

нидов калия. Полученные данные могут быть обусловлены не только большей, по сравнению с другими исследуемыми анионами, специфической адсорбцией иодид ионов и их присутствием в ДЭС при отрицательных потенциалах, но и высокой поляризуемостью и, следовательно, участием в процессах преобразования энергии излучения в колебательное движение.

В случае KClO_4 наблюдается увеличение емкости под действием излучения. Предположительно это можно объяснить действием перхлорат-ионов на взаимное расположение молекул воды, что способствует проникновению в ДЭС катионов.

Необходимо отметить, что изменение поляризационного сопротивления при облучении НИЛИ является более чувствительным к изменению строения двойного электрического слоя, чем емкость электрохимической системы (табл. 2).

Таблица 2

Динамическое поляризационное сопротивление и емкость двойного электрического слоя при $E = -0,75 \text{ В}$ в различных фоновых растворах ($C = 0,1 \text{ моль/л}$)

Состав фоновых растворов	$R \cdot 10^{-4}, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$		$C, \text{ мкФ/см}^2$	
	без облучения	при облучении	без облучения	при облучении
LiCl	$30,8 \pm 0,2$	184 ± 1	8 ± 1	8 ± 1
NaCl	$8,4 \pm 0,2$	$30,8 \pm 0,2$	9 ± 1	9 ± 1
KCl	$4,8 \pm 0,2$	$7,7 \pm 0,2$	11 ± 1	10 ± 1
KF	$3,5 \pm 0,2$	$5,8 \pm 0,2$	11 ± 1	10 ± 1
KBr	$3,7 \pm 0,2$	$5,2 \pm 0,2$	10 ± 1	9 ± 1
KI	$1,9 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,2$	13 ± 1	10 ± 1
KClO_4	$5,2 \pm 0,2$	$6,6 \pm 0,2$	10 ± 1	13 ± 1

Отмечено влияние природы фоновых электролитов на результат воздействия НИЛИ при вольтамперометрическом определении ионов свинца. Это проявляется в изменении коэффициента чувствительности калибровочного графика и предела обнаружения. Несмотря на то, что процесс накопления проводился при отрицательном потенциале ($-1,2 \text{ В}$), влияние природы аниона на величину аналитического сигнала сказывается в большей степени, чем природа катиона, что иллюстрирует рисунок 10.

Действие низкоинтенсивного лазерного излучения на поверхность электрода в растворах хлоридов щелочных металлов увеличивает коэффициент чувствительности калибровочных графиков и уменьшает предел обнаружения ионов свинца, в то же время для растворов бромидов иодида калия коэффициент чувствительности уменьшается, а в растворе перхлората калия не изменяется (рис. 10, табл. 3).

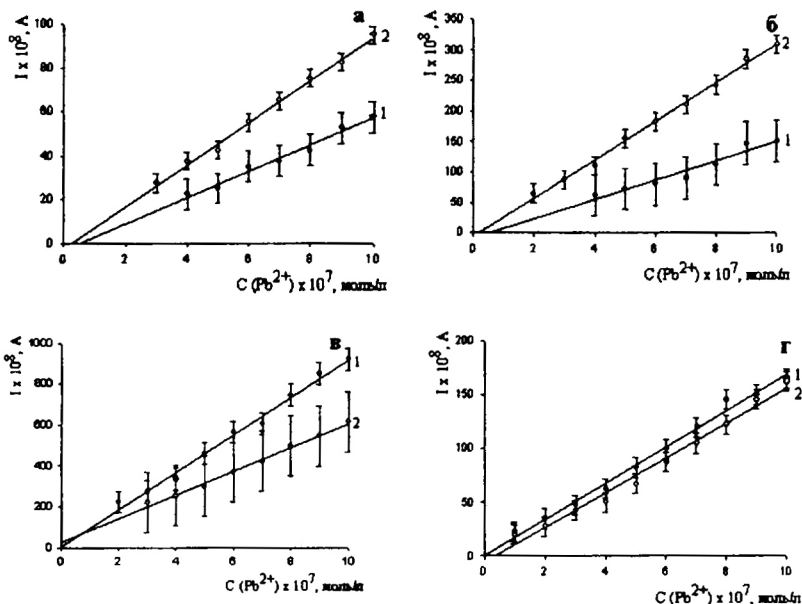


Рис. 10. Зависимость аналитического сигнала от концентрации ионов свинца в 0,1 моль/л растворе LiCl (а), KCl (б), KBr (в), KClO₄ (г) без облучения ЛИ (1) и при облучении низкоинтенсивным лазерным излучением (2)

Влияние НИЛИ на чувствительность метода инверсионной вольт-амперометрии, по всей видимости, связано с изменением структуры двойного электрического слоя, вызванным изменением взаимного положения молекул воды, прилегающих к металлической поверхности. Изменение структуры ДЭС приводит к изменению кинетики реакций, лимитирующей стадией которых является стадия разряда-ионизации. Реакции же с диффузионным контролем практически indifferentны к изменению структуры ДЭС. Именно поэтому в связи с уменьшением плотности тока выделения водорода (т.е. затруднение реакции восстановления водорода), восстановление ионов свинца не только не затруднено, но и протекает более эффективно, что связано с увеличением площади электрода, активной для восстановления ионов свинца. Поскольку количество восстановленных ионов свинца является функцией от доли поверхности, на которой они способны разряжаться, то увеличение чувствительности можно объяснить увеличением доли поверхности электрода, не занятой катионами фона, которые вышли из ДЭС под действием излучения и не экранируют электрод для подхода иона металла.

Таблица 3

Коэффициенты корреляции R , коэффициенты чувствительности S для калибровочных графиков и предел обнаружения $C_{\text{мин}}$ ионов свинца в растворах хлоридов щелочных металлов ($C = 0,1$ моль/л).

Фоновый раствор	R		S		$C_{\text{мин}}(\text{Pb}^{2+}) \cdot 10^7$, моль/л	
	без облучения	при облучении	без облучения	при облучении	без облучения	при облучении
LiCl	0,9896	0,9977	7	11	0,89	0,47
NaCl	0,9930	0,9958	12	24	0,89	0,88
KCl	0,9517	0,9968	18	34	1,58	0,65

Исходя из методики эксперимента, увеличение тока анодного растворения металла под действием излучения в присутствии ПАВ (рис. 11–12) можно объяснить процессом десорбции органических молекул с поверхности ртутно-пленочного электрода, который (процесс) провоцируется структурными изменениями в ДЭС. В результате десорбции органических ионов и молекул площадь электрода, активная для восстановления ионов тяжелых металлов, увеличивается, что и приводит к увеличению чувствительности вольтамперометрического определения тяжелых металлов в присутствии ПАВ.

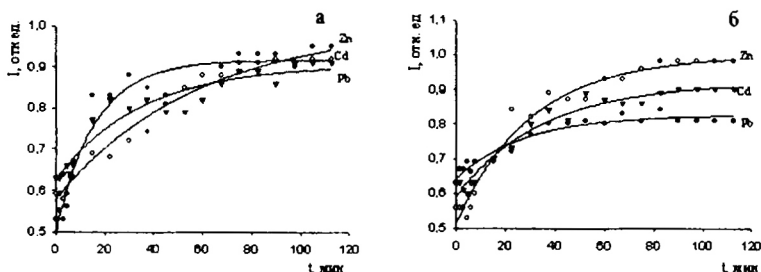


Рис. 11. Зависимость относительной величины тока пика растворения Zn, Cd и Pb от времени облучения лазером, $C_{\text{ме}} = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л, а – фон KCl ($C = 0,1$ моль/л) с добавкой БСNa ($C = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л); б – фон KClO_4 ($C = 0,1$ моль/л) с добавкой БСNa ($C = 4 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

Аппроксимация экспериментальных кинетических кривых показала, что уравнение, описывающее полученные зависимости, с достаточно высокими коэффициентами корреляции, имеет один общий вид:

$$I = I_0 + a \times (1 - e^{-kt}),$$

где I – текущее значение относительной величины тока пика в момент времени t ; I_0 – относительное значение тока пика после добавления ПАВ на момент включения лазера; a – асимптотическое относительное значение тока пика, соответствующее значению при $t = \infty$; k – кинетический коэффициент, равный величине, обратной времени, необходимому для относительного увеличения сигнала в e -раз; t – время облучения лазером, мин.

В таблице 4 приведены коэффициенты кинетического уравнения для систем различного состава. Коэффициент корреляции варьируется в пределах от 0,9622 до 0,9914.

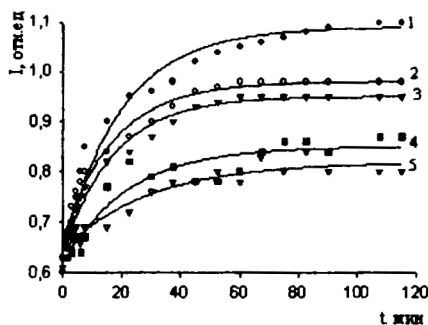


Рис. 12. Зависимость относительной величины тока пика растворения Pb от времени облучения лазером для разных поверхностно-активных веществ (1 – ТЭА⁺ на фоне KClO₄; 2 – н-бутанол на фоне KCl; 3 – ТЭА⁺ на фоне KCl; 4 – БСNa на фоне KCl; 5 – БСNa на фоне KClO₄; $C_{\text{мс}} = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л. $C(\text{фона}) = 0,1$ моль/л)

Дисперсионный анализ коэффициента k в кинетическом уравнении показывает, что он практически не зависит от состава раствора. Это может служить дополнительным основанием для утверждения о преобладающем влиянии молекул воды на изменения в приэлектродном слое. Все это доказывает, что механизм воздействия лазерного излучения на электрохимическую систему одинаков для электролитов различного солевого состава и в присутствии ПАВ различного типа.

Представляет интерес явление гиперэффекта, т.е. сверхединичное увеличение аналитического сигнала под

действием излучения по сравнению с исходным сигналом свинца в отсутствие ПАВ (что иллюстрируется данными, полученными в присутствии ТЭА⁺ на фоне KClO₄). Скорее всего, в этом случае имеет место кумулятивный эффект: под действием ЛИ с поверхности электрода десорбируются и ПАВ, и часть ионов фонового электролита, что и приводит к получению аналитического сигнала больше исходного. По всей видимости, это проявление так называемого «специфического анионного эффекта». И именно крупные по размерам однозарядные ионы, такие как перхлорат-ионы, оказывают наибольший специфический эффект. Аналогично тому, как адсорбирующиеся на электроде катионы тетрааммонного аммония втягивают в двойной слой анионы, которые в свою очередь повышают адсорбируемость катионов, перхлорат ионы и катионы ТЭА⁺, образуя ионные пары, усиливают десорбирующее действие НИЛИ.

Таким образом, установлено, что механизм воздействия лазерного излучения на электрохимическую систему одинаков для электролитов различного солевого состава и в присутствии ПАВ различного типа (табл. 4), а десорбирующее действие в отношении ПАВ связано как с изменением заряда поверхности электрода, так и со структурной перестройкой в результате полевого воздействия.

Таблица 4

Коэффициенты в уравнении $I = I_0 + a \times (1 - e^{-kt})$ для растворов различного состава ($C = 0,1$ моль/л)

Раствор	I_0	a	$k, \text{мин}^{-1}$
$\text{KCl} + \text{Pb}^{2+} + \text{BCNa}$	$0,622 \pm 0,023$	$0,234 \pm 0,010$	$0,03 \pm 0,01$
$\text{KClO}_4 + \text{Pb}^{2+} + \text{BCNa}$	$0,642 \pm 0,007$	$0,171 \pm 0,011$	$0,04 \pm 0,02$
$\text{KCl} + \text{Zn}^{2+} + \text{BCNa}$	$0,500 \pm 0,014$	$0,411 \pm 0,015$	$0,06 \pm 0,01$
$\text{KClO}_4 + \text{Zn}^{2+} + \text{BCNa}$	$0,56 \pm 0,04$	$0,42 \pm 0,05$	$0,03 \pm 0,01$
$\text{KCl} + \text{Cd}^{2+} + \text{BCNa}$	$0,589 \pm 0,014$	$0,34 \pm 0,06$	$0,03 \pm 0,01$
$\text{KClO}_4 + \text{Cd}^{2+} + \text{BCNa}$	$0,592 \pm 0,007$	$0,334 \pm 0,005$	$0,03 \pm 0,01$
$\text{KCl} + \text{Pb}^{2+} + \text{n-бутанол}$	$0,67 \pm 0,12$	$0,312 \pm 0,011$	$0,05 \pm 0,01$
$\text{KCl} + \text{Pb}^{2+} + \text{ГЭА}^*$	$0,635 \pm 0,022$	$0,313 \pm 0,016$	$0,05 \pm 0,01$
$\text{KClO}_4 + \text{Pb}^{2+} + \text{ГЭА}$	$0,628 \pm 0,007$	$0,443 \pm 0,002$	$0,06 \pm 0,02$

Работа выхода электрона из ртути в водные растворы составляет $3,1 \text{ эВ}^1$, что не достигается при используемой нами мощности излучения, значит, наблюдаемые эффекты не могут быть следствием фотоэмиссии. Кроме того, эффект электронной фотоэмиссии из металлов практически мгновенный и занимает доли секунды, тогда как наблюдаемые эффекты носят накопительный характер и продолжаются в течение десятков минут.

Поскольку применяемое излучение не может ионизовать молекулу воды (ионизация молекул вода начинается при энергии фотона $\sim 6,5 \text{ эВ}$)², можно предположить о комбинационном преобразовании полученной ионами и молекулами энергии и передаче ее в ближайшее окружение - молекулам воды.

Было отмечено, что если не облучать поверхность электрода, то облучение только раствора никаких видимых изменений аналитического сигнала определяемого элемента не вызывает. Если облучать электрод некогерентным светом той же длины волны, то эффект увеличения аналитического сигнала также не наблюдается.

Обобщая вышеизложенное, можно предположить, что зависимость эффективности воздействия НИЛИ на свойства электрохимической системы от природы и концентрации фонового электролита, природы ПАВ, объясняется взаимодействием с лазерным излучением ионов и молекул, находящихся именно в ДЭС. Отсутствие объемного эффекта, в первую очередь, объясняется динамичностью структуры воды в объеме раствора. тогда как в приэлектродном слое молекулы воды локализованы как собственным полем ДЭС, так и внешним полем.

¹ Бродский А.М. Теория электронной эмиссии из металлов / А.М. Бродский, Ю.Я. Гуревич. - М.: Наука, гл. ред. физ.-мат. лит., 1973. - 256 с.

² Мисуркин И.А. Теория элементарных фотофизических процессов с участием избыточных электронов в полярных жидкостях / И.А. Мисуркин, С.В. Титов // Журнал физической химии. 2008. - №10. - С. 1871-1879.

Основываясь на существующих моделях, что в воде практически не существует фракции мономолекулярной воды и что вся вода всегда так или иначе ассоциирована, можно предположить, что влияние фонового электролита проявляется в различном воздействии на структурированную воду не только вокруг ионов, но и существенно дальше. Именно поэтому эффект лазерного воздействия возрастает с уменьшением концентрации ионов фона, а при концентрациях более 0,5 моль/л для большинства электролитов практически исчезает. В присутствии самого гидратированного из исследованных нами иона лития значение емкости при облучении не изменяется, а значение поляризационного сопротивления в растворе хлорида лития аномально высокое по сравнению с другими исследуемыми растворами.

В литературе существует предположение, что при изучении воздействия лазерного излучения и выявлении первичных механизмов этого воздействия необходимо учитывать кластерную структуру воды, так как «...в присутствии внешнего электрического поля молекулы стремятся образовать кластеры с дипольными моментами, ориентированными в направлении поля...»³

На фазовой границе (раздел между водой и твердым телом или ртутью) кластеры выстраиваются вдоль соответствующей границы и их колебания становятся взаимосвязанными. Эта структура имеет большой дипольный момент, а значит должна реагировать на внешнее электромагнитное поле.

Учитывая, что напряженность электрической составляющей ЛИ равна:

$$E^2 = \frac{P}{s} 2z_i,$$

где P – мощность; s – площадь электрода; z_i – импеданс по отношению к падающему излучению.

$$z_i = \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon_0}} = 120\pi,$$

μ – магнитная проницаемость; ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость и, считая площадь электрода, равной 0,13 см², получаем, что напряженность электрической составляющей ЛИ равна:

$$E^2 = \frac{1,5 \cdot 10^{-3} \times 2 \times 120 \times 3,14}{0,13} = 8,70 \text{ (В}^2/\text{см}^2\text{)};$$

$$E = 2,9 \text{ (В/см)}.$$

Данные расчеты показывают, что напряженность электрической составляющей ЛИ – сравнительно небольшая величина, тогда как напряженность поля внешнего потенциала на границе электрод–раствор со-

³ Эйзенберг Д. Структура воды / Д. Эйзенберг. В. Каушман: Пер. с англ. – Л.: Гидрометиздат. 1975. – 280 с.: ил.

ставляет порядка $1 \times 10^5 - 1 \times 10^7$ В/см. То есть мощности лазера для совершения мгновенных преобразований недостаточно, и требуется значительное время для заметных изменений в двойном электрическом слое.

Молекулы воды, получая энергию лазерного излучения, создают свое поле, которое изменяется во времени точно так же, как поле падающей на среду гармонической волны, но отличается фазой и амплитудой⁴. По всей видимости, кластеры, примыкающие к поверхности электрода, находятся в разных колебательных состояниях. Среди них какая-то определенная группа, или даже одно состояние, отвечает максимальной энергии взаимодействия с электродом с точки зрения структурной организации. Поскольку поле ЛИ четко ориентировано относительно поверхности электрода, то наведенный дипольный момент тоже совершает колебания в строго определенном направлении. В каждый момент времени только небольшая часть всех ассоциатов когерентно взаимодействует с лазерным излучением и способна преобразовать энергию наведенного диполя в то движение, которое будет соответствовать преобразованию этой системы в новое, более устойчивое состояние взаимодействия с поверхностью электрода. В конце концов, будут исчерпаны все состояния, которые могут перейти в более энергетически выгодное. Таким образом, в результате облучения лазером в структуре ДЭС происходят изменения, которые приводят к более упорядоченной организации кластеров. При этом ионы, входящие в состав двойного слоя, просто «выдавливаются» из ДЭС молекулами воды.

Возможность осуществления предложенного механизма подтверждает накопительный характер лазерного действия, а также десорбция ПАВ с поверхности электрода под действием НИЛИ. При наличии тепловых колебаний, которые могут сочетаться с наведенными колебаниями, всегда возникает вероятность флуктуации, связанная с аномально высоким колебательным состоянием какой-то небольшой части частиц, способных уйти с поверхности электрода, что позволит занять эту поверхность молекулами воды.

Выводы

1. Впервые исследовано влияние низкоинтенсивного лазерного излучения на систему ртутно-плочный электрод-раствор. Установлено, что при действии лазерного излучения происходит увеличение поляризационного сопротивления системы. Отмечено, что эффективность лазерного воздействия возрастает с увеличением теплоты гидратации катиона, находящегося в двойном электрическом слое. С увеличением концентрации фонового электролита эффективность воздействия лазерного излу-

⁴ Бродский А.М. Теория электронной эмиссии из металлов / А.М. Бродский, Ю. Я. Гуревич. – М.: Наука, гл. ред. физ.-мат. лит., 1973. – 256 с.

ния уменьшается, что связывается с изменением состояния молекул воды при увеличении концентрации соли.

2. Обнаружено, что при действии когерентного излучения происходит увеличение эффективности электронакопления металла на РПЭ. Изменение эффективности электронакопления является результатом перераспределения парциальных токов в сторону уменьшения тока и выделения водорода в области смешанной кинетики, что обусловлено увеличением перенапряжения процесса выделения водорода и подтверждается изменением рассчитанных констант уравнения Тафеля.

3. Установлен накопительный характер действия лазерного излучения на поляризационное сопротивление и эффективность электронакопления металлов. Для большинства растворов время выхода указанных параметров на стационарное значение близко между собой и составляет 40–50 минут, что может быть связано с перегруппировкой молекул воды в ДЭС.

4. Обнаружен эффект лазерно-стимулированной десорбции ПАВ различной природы с поверхности электрода, эффективность которой существенно зависит от природы фонового электролита.

5. Оценена возможность практического применения обнаруженного эффекта для аналитических целей как в присутствии, так и в отсутствии ПАВ. Показана возможность уменьшения мешающего действия ПАВ при определении тяжелых металлов методом ИВА.

6. Полученные результаты объясняются на основе предлагаемой модели действия лазерного излучения на границу электрод–раствор, заключающейся в предположении о преобразовании когерентных колебаний молекул и ионов ДЭС под действием излучения. Это в свою очередь способствует перестройке двойного слоя, приводящей к затруднению адсорбции и уменьшению активности разряжающихся ионов H_3O^+ на электроде, что увеличивает перенапряжение выделения водорода и повышает эффективность катодного выделения металлов в амальгаму.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Бондарь, Т.А. Эффект лазерно-индуцированной десорбции в инверсионной вольтамперометрии / Т.А. Бондарь, Б.П. Шипунов // Известия АлтГУ. – 2000. – №3. – С. 10–12.
2. Бондарь, Т.А. Изучение лазерно-стимулированной десорбции ПАВ методом инверсионной вольтамперометрии / Т.А. Бондарь, Б.П. Шипунов // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2004. – №8. – С. 101–104.
3. Пельганчук, Т.А. Влияние низкоинтенсивного лазерного излучения на поляризационные характеристики ртутно-пленочного электрода / Т.А. Пельганчук, Б.П. Шипунов, Н.В. Пенчукова // Физико-химические процессы в неорганических материалах: сборник докла-

- дов Десятой международной конференции (ФХП-10). Кемерово, 10–12 октября 2007 г. : в 2 т. / ГОУ ВПО КемГУ. – Кемерово : Кузбасс-вуиздат, 2007. – Т. 2. – С. 210–213.
4. Пельганчук, Т.А. Вольтамперометрическое изучение влияния низкоинтенсивного лазерного излучения на поляризационные характеристики ртутно-пленочного электрода / Т.А. Пельганчук, Б.П. Шипунов, Н.В. Пенчукова // Ползуновский вестник. – 2008. – №3. – С. 158–164.
 5. Пельганчук, Т.А. Исследование влияния низкоинтенсивного лазерного излучения на поведение некоторых ионов тяжелых металлов в присутствии ПАВ методом инверсионной вольтамперометрии / Т.А. Пельганчук, Б.П. Шипунов, Н.А. Орехова, Е.Ю. Образцова // Ползуновский вестник. – 2008. – №3. – С. 153–157.
 6. Пельганчук, Т.А. Оптимизация выбора фоновго электролита в методе ИВА при использовании лазерного излучения / Т.А. Пельганчук, Б.П. Шипунов // Аналитика Сибири и Дальнего Востока : материалы VIII конференции. Томск, 13–18 октября 2008 г. – Томск : Изд-во ТПУ, 2008. – С. 144.
 7. Пельганчук, Т.А. Влияние низкоинтенсивного лазерного излучения на определение ионов тяжелых металлов в присутствии ПАВ методом инверсионной вольтамперометрии / Т.А. Пельганчук, Б.П. Шипунов // Аналитика Сибири и Дальнего Востока : материалы VIII конференции. – Томск, 13–18 октября 2008 г. – Томск : Изд-во ТПУ, 2008. – С. 157.
 8. Пельганчук, Т.А. Влияние низкоинтенсивного лазерного излучения на чувствительность метода ИВА / Т.А. Пельганчук, Б.П. Шипунов // Аналитика Сибири и Дальнего Востока : материалы VIII конференции. Томск, 13–18 октября 2008 г. – Томск : Изд-во ТПУ, 2008. – С. 145.

Автор считает своим долгом выразить искреннюю признательность научному руководителю – к.х.н., доценту кафедры физической и коллоидной химии Шипунову Борису Павловичу; за внимательное отношение и конструктивные предложения по работе к.х.н., доценту кафедры физической и коллоидной химии Стась Ирине Евгеньевне, к.х.н., доценту кафедры физической и коллоидной химии Брамину Виктору Антоновичу, д.ф.-м.н., профессору кафедры общей физики Шайдуку Александру Ивановичу.

Подписано в печать 19.03.2009.
Усл. печ. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ 104.

Типография Алтайского государственного университета:
656049. Барнаул, ул. Димитрова, 66

10-